Rev.Acad.Canar.Cienc., II, 33 - 68 (1990)

EFECTOS QUIMICOS DE LA DESCARGA DE ALTA FRECUENCIA. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE UN NUEVO ORTOPERIODATO DE COBRE(II).

Benito Rodríguez Ríos*, Alfredo Mederos, Pedro Gili, Francisco González Regalado y Antonio Isidro Hernández Hernández**. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de La Laguna. Tenerife. Islas Canarias. España.

ABSTRACT

In the present work, it is studied the effects produced by a high frequency discharge, on aqueous solutions of inorganica compounds in differents experimental conditions.

INTRODUCCION

La acción de la corriente de alta frecuencia (A.F.) sobre disoluciones de electrolitos fué estudiado por Beltrán Martínez y Rodríguez Ríos (1), haciendo saltar la descarga producida entre un electrodo situado fuera de la disolución acuosa, mientras el otro electrodo estaba sumergido en la disolución: los estudios se centraron en la preparación de varias sales de manganeso (III) a partir de manganeso (II) y la formación de especies (H_2O_2, H_2SO_5, $H_2S_2O_8$) a partir de ácido sulfúrico. La formación de este último ($H_2S_2O_8$) se atribuye a la corriente rectificada que se sobreponía a la descarga de A.F.

Las dificultades que en el trabajo anterior se presentaron, como control de temperatura, presión y frecuencia del oscilador, nos movió en el presente trabajo, a mejorar las condiciones experimentales así como el control de los parámetros anteriormente indicados.

---

* Fallecido en 1984. Fue Catedrático y Director del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de La Laguna.

** Fallecido en 1976. Realizó la Tesina de Licenciatura en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de La Laguna, obteniendo la calificación de Sobresaliente (1973).

En nuestro trabajo, una vez puesto a punto el dispositivo, se encontraron diferencias fundamentales respecto al poder oxidante de la descarga, pues la disolución de sales de manganeso (II) tratadas por A.F. en las condiciones de presión y temperatura descritas por Beltrán y Rodríguez Ríos no dieron combinaciones de manganeso (III), sino que se produjo directamente permanganato.

Esto hace pensar que deben existir otros fenómenos aun no puestos de manifiesto. Por ello, nos propusimos en este trabajo realizar el siguiente programa.

1º) Revisar cuidadosamente las condiciones en que se realizaron los experimentos, para aclarar las causas de las diferencias apuntadas.

2º) Establecer la naturaleza de las especies que se forman en la descarga, al actuar ésta sobre el vapor de agua y el resto de aire existente en el espacio gaseoso de la vasija, para tratar de establecer el mecanismo de la oxidación.

3º) Obtener algunas especies químicas de metales de la 1ª serie de transición en los estados de oxidación "anómalos", con el estudio subsiguiente de su composición y estructura.

El trabajo se ha centrado principalmente en el efecto de la descarga producida entre electrodos situados fuera de la disolución, en el espacio gaseoso, para suprimir los llamados <u>efectos polares</u> de la corriente continua que siempre se superponen a los de la descarga de A.F..

EXPERIMENTAL

Se utilizó como fuente de energía un oscilador de 3,4 a 4,5 MHz y su circuito sencillo, semejante al utilizado por Beltrán Martínez y Rodríguez Ríos (1) alcanzando unos 75 watios de potencia. El porcentaje de armónicos es alto, por tanto se puede considerar que no tiene una frecuencia fija. Por ello, en trabajos posteriores se utilizó otro oscilador de la casa E.F. Johnson Co. (Waseka, Minnesota, USA) modelo "Viking Challenger", con el Nº 240-182 y serial 46290.

La vasija de descarga fué en principio un matraz de 200 ml. de

tres bocas que fué modificado para adaptarse a las necesidades experimentales. El electrolito empleado, siempre de acuerdo con el trabajo mencionado más arriba, es de 0.1 M de $MnSO_4$ en H_2SO_4 6M.

Los primeros ensayos se relacionaron con la obtención de Mn(III) a partir de Mn(II) pero a pesar de cambiar condiciones de temperatura y presión no se logró tal fin. En todos estos experimentos el producto obtenido fué siempre permanganato potásico. En estos experimentos los electrodos empleados eran de platino y uno de ellos estaba sumergido en el líquido. En estas primeras descargas se estudió la procedencia de la corriente continua y se relacionó la producción de gases con esta, cumpliendo en todo momento la Ley de Faraday en una aproximación aceptable.

El poder oxidante de la descarga de A.F. en el compuesto de Mn(II) y la formación de Mn(VII), está condicionada a la propia A.F. y a la corriente continua, aunque ésta por si sola no es capaz de producir la descarga al voltaje ensayado de 350 voltios. Si hacemos saltar primeramente la descarga con A.F. y sobreponemos una corriente continua a ésta, podemos anular la A.F. y la descarga continuará, obteniéndose los mismos resultados de oxidación (2).

La variación de frecuencia (2.1 a 5.0 MHz) no influyó en los resultados.

Estos experimentos juntamente con modificaciones en la vasija de descarga permitió llegar a la conclusión de que el efecto oxidante de la descarga de A.F. es debido a la ionización de la zona gaseosa. Esto nos indujo a utilizar en los sucesivos experimentos solamente electrodos áereos. Así se utilizó electrodos de aluminio y la vasija fué un matraz de 200 ml. con 4 bocas radiales para los electrodos y una boca central para hacer el vacío y toma de temperaturas.

Ya establecidas las condiciones más idóneas: vasija, electrodos y oscilador, se volvió a comprobar si la descarga de A.F. producía Mn(III). Primeramente se preparó una disolución de $KMnO_4$ 0.01 M en $MnSO_4$ y 0.1 M en H_2SO_4 6M. En segundo lugar, una disolución de $MnSO_4$ 0.1 M en H_2SO_4 6M. y en tercer lugar, se preparó una disolución de Mn(III), partiendo de acetato de manganeso (II), oxidado en medio acético glacial con $KMnO_4$.

Se somete a la descarga de A.F., la segunda disolución durante dos horas. Luego se determina las curvas espectrofotométricas, tanto de la 1º y 3º como de la oxidada con la descarga de alta frecuencia (A.F.), ver FIG. 1.

Analizadas las anteriores curvas espectrofométricas llegamos a la conclusión de que no se ha formado Mn(III) en la descarga de A.F. a

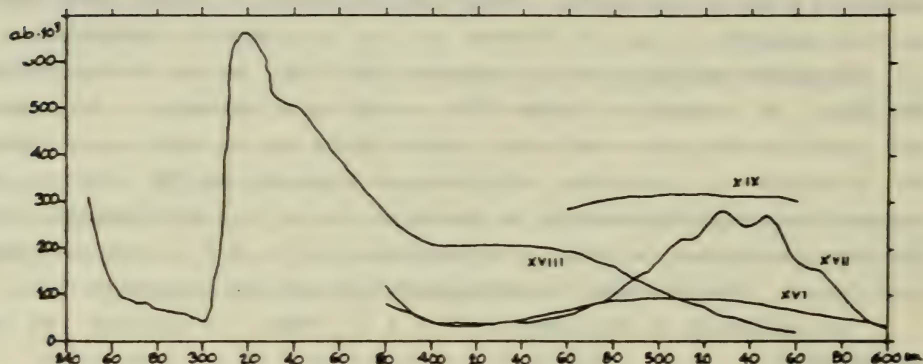


FIG.1

partir de Mn(II), ya que la curva del compuesto oxidado tiene un máximo que corresponde al anión permanganato.

Otras posibilidades que se pueden presentar en la descarga que se ha estudiado anteriormente, es la formación de especies oxidadas, para lo cual se analizó la cantidad de MnO_4^- formada en la descarga de A.F., por dos procedimientos: espectrofotométrico, obteniendo una curva calibrada en una disolución de MnO_4^- en medio $MnSO_4$ 0.1M y H_2SO_4 6M (FIG. 2) y el otro volumétrico, (ácido oxálico y permanganato)(3). Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Volumétrico	Espectrofotométrico
11.70	11.88
21.15	21.88
22.25	22.83

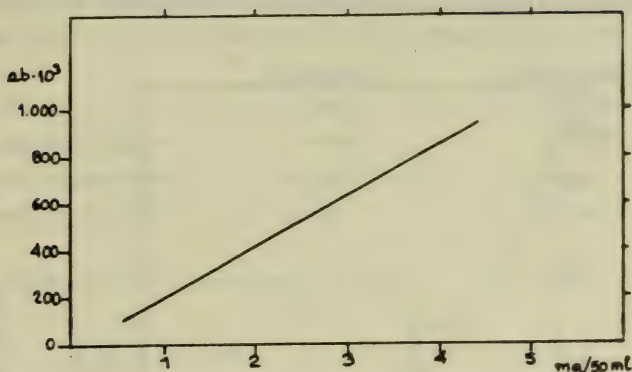


FIG.2

Se estudió asimismo la acción de la descarga en disoluciones variando la acidez. Los resultados obtenidos fueron idénticos a los ya señalados más arriba.

De igual manera se experimentó con sales de cromo y vanadio, obteniéndose estados de oxidación superior. Los cromatos en medio ácido se sometieron a la descarga de A.F., resultando una reducción a Cr(III). Este es el único caso de reducción obtenido en todo nuestro trabajo en medio acuoso.

Con las sales de niquel se pretendió, igual que en los casos anteriores, obtener estados de oxidación superior al NI(II), sin que se observara cambio alguno. En vista de ello, se intentó utilizar la dimetilglioxima como estabilizante de algún estado de oxidación superior del niquel que pudiera producirse en la descarga. Primeramente se preparó una disolución de sulfato de niquel 0.001M en Na_2SO_4 0.001M y otra de dimetilglioxima al 2% en etanol en NaOH al 40%. Se mezclan 40 ml. de la primera y 10 ml. de la segunda, luego se filtra y el filtrado se somete a la A.F. durante dos horas. Al cabo de este tiempo la disolución se

decolora. Como la disolución empleada da un precipitado, se recurrió a la receta recomendada por G. Charlot y R. Gauguin (4) y E.B. Sandell (5) que nos dió una disolución rojiza sin precipitado. A esta disolución se le aplica la descarga de A.F. durante dos horas y la coloración desaparece. Si esta disolución oxidada se deja en reposo en la oscuridad durante cinco días vuelve aparecer el color rojizo con igual intensidad. Ver FIG. 3.

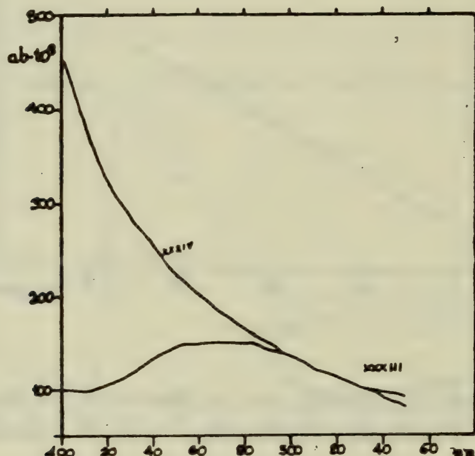


FIG. 3

Esto parece indicar que se produce una modificación en el complejo, pero que éste posteriormente vuelve al estado inicial. Esto nos indujo a pensar que es la dimetilglioxima y no el Ni(II) lo que sufre la transformación. FIG. 4.

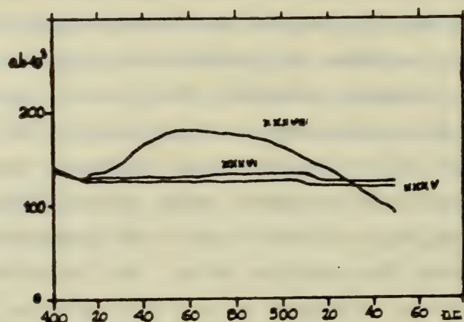


FIG.4

El trabajo anterior nos indujo a estudiar el efecto de la descarga de A.F. en un medio no acuoso. Para ello se eligieron los derivados de los glicoles, de los cuales el dietilenglicol es un buen disolvente. Antes de experimentar el efecto de la descarga sobre sustancias disueltas, se estudia lo que sucede a los disolventes bajo la acción de la descarga.

Una muestra de dietilenglicol después de sufrir los efectos de la descarga de A.F., arrojó los siguientes resultados (Ver FIG. 5):

	Original	Irradiada
Densidad a 15°C	1.180	1.1245
Indice de refracción N_D^{20}	1.4470	1.4481
Indice de bromo, mgBr/100 g.	0.00	48.2
Viscosidad (cst) a 37.8°C	27.8	31.0

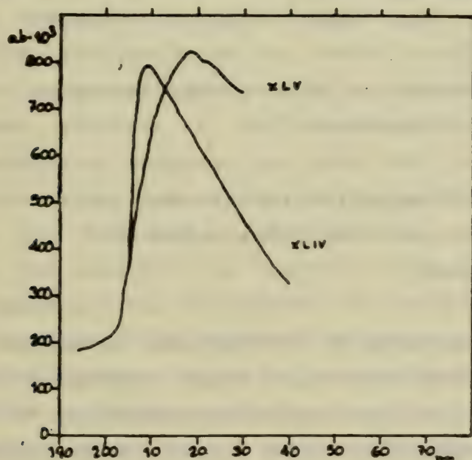


FIG. 5

Se prepara una disolución de sulfato de cobre anhidro en etilen-glicol, pesando 15 mg. de $CuSO_4$ en 50 ml. de etilenglicol. Por la acción de la descarga de A.F. a la temperatura de 5°C se forma un precipitado blanco. Si este precipitado se disuelve en una disolución amoniacal (1:20) no se colorea de azul. En cambio si esta disolución se oxida con agua oxigenada diluída, aparece la coloración azul. Si la temperatura es superior a 10°C, el precipitado formado es de color pardo.

En la TABLA I se dan los resultados obtenidos.

Se realizó el análisis elemental del precipitado blanco, dando los valores:

Carbono 14.58%, Hidrógeno 0.26%, Cobre 60.40%, Oxígeno Resto.

TABLA I

Temp. baño, °C	-9	1	5	10	12	13	15	20
Tiempo irrad. (Horas)	4	4	4	4	4	4	4	4
Temp. (°C) zona descarga después de 1 hora.	-6	11	23	34	34	42	44	48
Temp. (°C) disolución después de 1 hora.	-9	4.5	7.6	13.5	16.5	17.4	19.2	24.5
Presión ensayo mm.Hg	0.5	0.6	0.6	1.1	0.8	1.1	0.8	1.0
Aspecto del precipitado.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)

(1) La disolución presenta un aspecto turbio verdoso y no hay precipitado.

(2) Disolución turbia; después de 24 h. precipita pardo.

(3) Precipitado pardo poco abundante.

(4) Precipitado blanco.

(5) Muy poco precipitado. Disolución turbia amarilla.

(6,7) Precipitado pardo-rojizo. Más clara a los 20°C.

(8) Precipitado pardo-rojizo.

Se obtuvieron los espectros IR en Nujol de la muestra blanca y parda-rojiza; se observa claramente una banda intensa a 2170 cm^{-1} en el producto blanco, mientras que no hay absorción en el pardo. Esta absorción parece corresponder a la frecuencia de vibración de tensión de enlace acetilénico del tipo C C (6) (7). Por otra parte, los porcentajes de cobre, carbono, hidrógeno y oxígeno (éste por diferencia) obtenido en el análisis del producto blanco da la fórmula más sencilla $Cu_2C_2HO_3$.

Sales de hierro, cromo y manganeso se estudiaron en disolución de etilenglicol, resultando que dichas sales en estado de oxidación más altas son reducidas al ser sometidas a la descarga de A.F.

a) Estudio de las especies producidas por la descarga.

Los estudios preliminares de efecto de la descarga de alta

frecuencia sobre disoluciones acuosas en las condiciones vistas anteriormente (1, 2) y en otros trabajos (8), demuestran que los productos finales son el resultado de una acción oxidante. Parece obligado, pues, que se trata de identificar las especies más o menos estables que se forman en el espacio gaseoso durante la descarga con el fin de dar una explicación del mecanismo de las reacciones que tienen lugar.

Las condiciones de trabajo (presión entre 0.5 y 2 mm. Hg., baño frío a temperatura de 0°C o inferiores) hacen pensar que la única especie presente antes que se establezca la descarga es el vapor de agua y aire. Estas circunstancias y las características de la fuente de energía utilizada nos permiten afirmar que los productos formados en la descarga, a partir del vapor de agua deben ser radicales, elementos o moléculas sencillas, principalmente especies diatómicas. Esto condiciona la elección del método instrumental utilizable en la identificación de tales especies.

Nosotros hemos creído que la espectroscopía pudiera ser el método más adecuado y suficientemente preciso y en especial la espectroscopía de emisión, ya que hay un proceso de excitación mediante descarga eléctrica, lo que estimula la emisión de luz por parte de las especies probablemente inestables producidas. Las bandas de los espectros de emisión atribuibles a transiciones entre estados moleculares excitados en moléculas estables sencillas, permiten obtener información acerca de la estructura electrónica que no podría hacerse a partir de los espectros de absorción.

Es bien sabido que los espectros de emisión (o de absorción) de moléculas sencillas, cuando se observan en aparatos de baja resolución, están constituídos por una serie de bandas debidas a las energías de las transiciones electrónicas que comprenden a su vez cambios de energía de los estados de vibración. Como estas transiciones de vibración están formadas por líneas muy próximas debido a las transiciones de rotación, las bandas del espectro se presentan como un continuo que se interrumpe bruscamente por un extremo (cabeza o cero de banda), mientras que hacia el otro extremo la intensidad va decreciendo (9) (10).

En este trabajo se ha utilizado la espectroscopía como un procedimiento analítico. Las bandas observadas por lectura directa

se han tabulado cuidadosamente, y la asignación de las mismas se ha realizado utilizando las tablas de Pearse y Gaydon (11). En ocasiones ha habido necesidad de elegir entre dos asignaciones, debido a la semejanza entre dos espeçies tabuladas. En estos casos se ha decidido por aquella que resulte más probable en nuestras condiciones de operación; o bien se han eliminado las que no pueden existir por los materiales utilizados.

El instrumento usado fue el construído por la casa Bellingham and Stanley Ltd. y funciona según el principio de Littrow. La lectura es directa y fue calibrado previamente.

La observación de las bandas del espectro de emisión se han realizado empleando una vasija apropiada con una ventanilla de cuarzo situada a la altura de los electrodos.

b) Estudio de las bandas de emisión.

Antes de proceder a la atribución de las bandas de emisión a los elementos o compuestos posibles, es necesario fijar con cierta seguridad cuales deben ser excluídos. Las causas de exclusión pueden ser las siguientes:

1.- El espectro de emisión no se puede obtener en las condiciones experimentales utilizadas.

2.- El espectro de emisión solo puede ser observado en alguna de sus regiones.

3.- La especie a la que puede atribuirse las bandas observadas no se forma en las condiciones de trabajo.

4.- No puede obtenerse, en condiciones normales, el espectro de emisión (caso del oxígeno y del ozono). Las bandas observadas han de referirse necesariamente a:

a) Especies que puedan formarse en vapor de agua, cuando se opera con agua pura o disoluciones acuosas.

b) Especies que puedan formarse por reacciones entre los componentes del aire o por emisión de estados excitados de los mismos.

c) Especies que puedan formarse por reacción entre las especies indicadas en los apartados anteriores y con las sustancias que formen los electrodos o impurezas contenidas en los mismos.

No se tienen en cuenta especies que pudieran formarse a

temperaturas altas, como las que se producen en la llama, las chispas eléctricas, los arcos eléctricos, las descargas de alta frecuencia sin electrodos. También habría que excluir las especies que no pudieran existir a las temperaturas alcanzadas en la zona de descarga.

Se ha tenido en cuenta los componentes de los electrodos, que por análisis dió los resultados siguientes: Al, Zn, Sn, Ge, Fe y Cu. Son probables las asignaciones de AlO, AlH, ZnH_2, ZnH^+ y SnO. Del resto de los otros metales son poco probables la formación de radicales (11).

RESULTADOS Y DISCUSION

Las bandas observadas, tanto en el visible como en el ultravioleta, se han tabulado cuidadosamente. Para ello se han construído una serie de tablas que, partiendo del estudio pormenorizado en cada experimento concreto, se van condensando en otras más generales que permiten una visión del conjunto de especies probables y, a la vez, apreciar la frecuencia con que aparecen estas especies en las distintas condiciones en que se trabaja.

En las tablas incluídas en otro trabajo (2), se dan las longitudes de onda encontradas y su atribución a determinada especie en cada caso, especificando la longitud de onda tabulada para ésta, los valores de v' y v''; el sistema de bandas a que pertenece y la intensidad relativa de las transiciones v'- v'' (siendo v' y v'' los valores de los números cuánticos vibratorios).

Las especies identificadas son las siguientes:
H_2, N_2, N_2^+, O_2^+, AlO, SnO, SnH, AlH, NO y ZnH.

Pueden existir, además, aquellas que por las causas indicadas anteriormente, no son detectables, como el oxígeno O_2 y el O_3, además de la molécula ión H_2^+. Esta última es de especial interés para nosotros.

Ha sido detectada la molécula ion N_2^+. El potencial de ionización de la molécula de nitrógeno N_2 es 15.6 eV, mientras que la de la molécula de hidrógeno H_2 es 15.42 eV (12) (13). Este

valor, por lo tanto, puede ser alcanzado fácilmente en la descarga, por lo que es muy probable la existencia de la molécula ion H_2^+.

No se ha podido detectar tampoco el radical OH, ni siquiera por métodos químicos (reacción con luminol) (2). Aunque los mismo ocurre con la molécula de oxígeno O_2. Esta debe existir en pequeñas proporciones, puesto que ha sido claramente detectado el ion molécula O_2^+. ($I(O_2)$ = 12.075 eV) (13).

De todas las especies reseñadas, nos interesan en particular aquellas que se pudieran registrar a la temperatura del baño utilizado en los experimentos (0°C) y en disolución acuosa. El hidrógeno H_2 parece estar siempre presente, así como las especies N_2, N_2^+, AlO, SnO y NO. Por lo tanto, habrá que explicar el efecto químico de la descarga en función de la existencia de estas especies y de aquellas que puedan existir, aunque no se hayan comprobado directamente. Ver TABLA II.

a) <u>Interpretación de los efectos oxidantes.</u>

En general, se admite que el proceso de disociación a presión baja producida por una descarga eléctrica se debe al choque de electrones acelerados por el campo eléctrico aplicado, electrones cuya mayoría proceden, a su vez, de colisiones ionizantes (14).

De las técnicas utilizadas para la producción de radicales libres, son importantes las que operan en tres regiones de frecuencias electromagnéticas: baja frecuencia, radiofrecuencia y microondas. Puesto que nuestro trabajo se realiza dentro del segundo caso, nos limitaremos a él.

Utilizando descargas de radiofrecuencia, se encuentra una diferencia significativa respecto de las descargas a bajas frecuencia, tanto en la potencia requerida para el establecimiento de dicha descarga como la necesaria para mantenerla. Esta diferencia se atribuye a que, a altas frecuencias, la pérdida de electrones e iones en los electrodos se reduce considerablemente respecto a la producida a baja frecuencia. La potencia necesaria se puede obtener con osciladores o amplificadores convencionales, como se observa en nuestro caso.

No parece que se hayan realizado estudios sistemáticos de los factores que influyen en el rendimiento de radicales producidos en una descarga de alta frecuencia. Algunos investigadores la han

Tabla II

ESPECTRO VISIBLE

Totalidad de los Especies que aparecen en las distintas condiciones

Contenido de la vasija	Sin producto								Con agua desionizada				Con alambre de cobre y agua desionizada				Pastilla LiOH agua dest.		LiOH 1%	LiOH 10%	NaOH 1%	KIO_3 $CuSO_4$
Temp °C	25	25	25	0	0	-12	-21	-80	0	-12	-21	-80	0	-12	-21	-80	0	-21	0	0	0	5
Presión mm. Hg	2	1,5	0,5	1	0,6	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,5
H_2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
N_2	x			x	x	x	x	x		x	x	x		x	x		x	x	x	x	x	
N_2^+	x				x	x	x	x				x			x	x		x				
O_2^+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x		
AlO	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
SnO	x	x				x		x		x			x	x		x	x	x	x	x		
SnH			x									x				x	x				x	
AlH			x		x			x														
NO																						
ZnH																						

TABLA II (cont.) <u>ESPECTRO U.V.</u>

Totalidad de los Especies que aparecen en las distintas condiciones

Contenido de la vasija	Sin producto					Con agua desionizada				Past. LiOH desionizada			Disol. NaOH 1%			Dis. LiOH 1%		
Temp. °C	23	0	-12	-21	-80	0	-12	-21	-80	0	-21	-80	0	-21	-80	0	-21	-80
presión mm. Hg	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1.5
H_2																		
N_2	x	x	x	x	x				x									
N_2^+	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x			x		x	x
O_2^+	x			x	x			x		x		x	x		x	x	x	x
AlO																		
SnO	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x		x	x		x	x
SnH																		
AlH																		
NO	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ZnH	x	x	x	x	x				x									x

utilizado principalmente con gases puros; así, Barth y Kapla (15) para el oxígeno, Joninngs y Linnet (16) para el hidrógeno y Dousmanis y colaboradores (17) para el oxhidrilo. En cambio, no parece haber producido interés el efecto químico de las radiaciones sobre sustancias disueltas en agua u otros disolventes. Puesto que en nuestro trabajo se comprueba la existencia en fase gaseosa de hidrógeno molecular, así como la de nitrógeno y oxígeno, interesa conocer lo que se ha investigado sobre la influencia del agua en la producción de hidrógeno atómico, a efectos de la interpretación que buscamos. Así, Finch (18) encuentra que el hidrógeno seco no se disocia y que el oxígeno y el vapor de agua influyen en el proceso de disociación. El resultadó global de investigaciones sobre estos procesos es que los resultados parecen apoyar la hipótesis de que el agua favorece la producción de átomos de hidrógeno (19).

En las distintas interpretaciones que se ha dado para explicar la acción de radiaciones nucleares, energía luminosa, flujo de electrones y otros procedimientos sobre el agua, se admite que se forman, a la vez, partículas cargadas de vida corta y radicales libres y moléculas excitadas de vida larga, de acuerdo con lo que en radioquímica se denomina efectos directos e indirectos de dichos radicales (20). Así, la descomposición de la molécula de agua por la acción de radicales ionizantes provoca la aparición en la disolución de átomos y radicales con valencia insaturada de gran reactividad.

Considerando lo expuesto anteriormente, las reacciones en cadena que se producen terminan en al aparición de H_2O_2 y, como producto intermedio, radicales OH. En nuestro estudio, no hemos podido constatar la presencia de ninguna de estas dos especies. Por lo que se refiere al peróxido de hidrógeno, como se puede apreciar al principio de trabajo, no aparece acción alguna de esta especie sobre el anión permanganato producido en la oxidación de las sales de manganeso(II) por la descarga de radiofrecuencia. De igual manera, el espectro de emisión del radical OH presenta una banda fuerte bien caracterizada a los 3.064 A (11), que nosotros no hemos encontrado en ningún caso. Tampoco se ha podido identificar este radical por métodos químicos; por ejemplo, no se produce la luminiscencia característica cuando actúa sobre luminol (2).

Los procesos descritos no parecen, en efecto, encajar con los obtenidos en nuestro trabajo. Continuando la revisión bibliográfica, los hemos comparado con los efectos químicos de los ultrasonidos, lo que parece conveniente, teniendo en cuenta la influencia que, como hemos observado, tiene la frecuencia en los fenómenos estudiados, y también por las especiales condiciones en que se producen los efectos químicos de los ultrasonidos. Por ello haremos un resumen lo más breve posible.

En efecto, se ha comprobado que la realización de reacciones químicas en campos ultrasónicos depende del fenómeno llamado cavitación, que consiste en la formación de burbujas en el líquido y su subsiguiente destrucción, acompañado todo ello de intensos "shocks" hidráulicos. Estas burbujas se forman cuando en un punto del líquido se produce una caída de presión superior a la cohesión del mismo. Así que cuando se somete un líquido a ondas ultrasónicas de gran intensidad se puede producir una ruptura en la continuidad del líquido con formación de cavidades, es decir, burbujas de cavitación en los puntos en que se produce una rarefacción (21)-(24).

Todos los factores que inhiban la formación de burbujas impiden la producción de fenómenos químicos en campo ultrasónico. Estos fenómenos son diversos: oxidaciones, reducciones, degradaciones, síntesis de compuestos inorgánicos y orgánicos, polimerizaciones,despolimerizaciones y reagrupamientos intermoleculares. Puede afirmarse que el fenómeno de la cavitación se considera generalmente como responsable de casi todas las reacciones químicas observadas en medio irradiado. La inducción de reacciones químicas en un campo ultrasónico no solo está asociada al colapso de la burbuja de cavitación, sino también con su resonancia pulsante periódica.

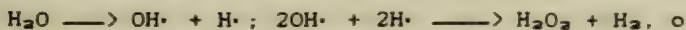
Los fenómenos químicos en un campo ultrasónico se deben a la formación de burbujas de tamaños resonantes (21) y la acción química se produce en el sitio de la cavitación (22). Según Smith (23) burbujas de cavitación con diámetro 0.66 mm. entrarían en resonancia mediante una frecuencia de 10 KHz. Según Rust (24), con esta frecuencia acústica se pueden producir reacciones químicas, a la presión antianódica, en burbujas de cavitación del tamaño

indicado.

Es probable que los fenómenos químicos ultrasónicos no se deban exclusivamente a las fuerzas mecánicas producidas por la destrucción de las burbujas de cavitación resonantes, pues existe evidencia de que dichos fenómenos se producen por procesos electroquímicos o fotoquímicos provocados en ellos durante la etapa inicial de su formación y desarrollo: se cree que un rasgo característico de este estado es la producción de una gran tensión eléctrica en la burbuja. Según Frenkel (25), esta gran tensión eléctrica puede producir la destrucción de la burbuja. Es decir, que en la etapa inicial de la formación de una burbuja de cavitación, aparecen en ella cargas eléctricas móviles. Frenkel (25) supone que la ruptura de la continuidad del medio en los lugares de rarefacción no conduce a la formación de una burbuja esférica, sino a una cavidad lenticular que luego pasa a esférica por la gradual penetración de vapor del líquido dentro de la cavidad.

El'piner (26) opina que, al formar la descarga eléctrica en una burbuja de cavitación, partículas altamente energéticas (moléculas excitadas e ionizadas procedentes de iones, radicales libres, etc.), deben desarrollarse métodos que permitan regular y controlar las reacciones, aunque reconoce la dificultad de realización de este propósito; y a continuación manifiesta que la comparación de las reacciones químicas ultrasónicas con las reacciones químicas producidas en una fase gaseosa bajo la acción de radiaciones nucleares, energía luminosa, flujo de electrones, etc. podría ser una línea de trabajo efectiva a este respecto. Evidentemente, nuestra línea de trabajo está dentro de esta recomendación de El'piner.

Está clara la semejanza entre los efectos de las ondas ultrasónicas y la radiación de alta energía, pues en ambos casos se producen dos reacciones primarias simultáneas que conducen a la formación de radicales libres OH· y H· o iones OH^- y H^+, y también a moléculas de H_2O_2 y H_2 (27):


$H_2O \longrightarrow OH\cdot + H\cdot$; $2OH\cdot + 2H\cdot \longrightarrow H_2O_2 + H_2$, o


$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$; $2H_2O \longrightarrow H_2O_2 + H_2$

Sin embargo, existen también diferencias, pues la radiación

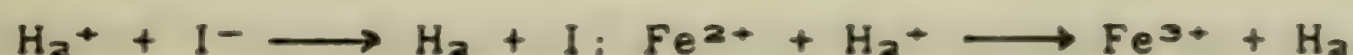
actúa sobre moléculas de agua en la fase líquida, mientras que las ondas ultrasónicas ejercen su acción en la fase gaseosa (burbuja de cavitación). Estas diferencias son importantes, pues los productos de la acción primaria, al destruirse la burbuja, se difunden en el líquido y reaccionan con las sustancias disueltas en el agua. Así resulta comprensible que aparezcan oxígeno molecular y moléculas de hidrógeno de una disolución acuosa exenta de oxígeno (28). Miller (20) admitió que existe relación entre reacciones químicas y efectos electroquímicos de la cavitación; y también que la reacción química primaria en campo ultrasónico es la descomposición de las moléculas de agua.

La revisión bibliográfica anterior sugiere que las reacciones ultrasónicas inducidas por cavitación se producen en dos etapas. En la primera, según Frenkel (25), en la burbuja se producen efectos foto y electroquímicos cuando la presión es muy baja; las condiciones creadas en este momento son las características de una descarga eléctrica a baja presión en presencia de sustancias y gases en estado de vapor, de manera que los gases sufren una ionización o activación. En una segunda etapa, la burbuja se destruye y los radicales y átomos formados pasan a la disolución, donde producen reacciones secundarias. Esta descripción se corresponde, en líneas generales, con el dispositivo que nosotros utilizamos. Otro aspecto interesante del fenómeno ultrasónico por la relación que tiene con nuestro trabajo, es la luminiscencia que le acompaña.

De gran importancia para nosotros puede considerarse la hipótesis de la formación del ion H_2^+ en la fase gaseosa. Este ion tendrá propiedades oxidantes; y según Weiss (29), puede formarse también en la fase líquida, según el proceso $H + H^+ \longrightarrow H_2^+$. Indica este autor que, si bien pudiera parecer que este equilibrio debiera desplazarse en el sentido de la disociación a causa del gran calor de hidratación del protón, este calor estaría compensado por la energía de enlace (2.65 eV) de la molécula H_2^+ y también por su calor de hidratación (su forma hidratada se representaría por H_4O^+, similar a H_3O^+).

Este ion (H_2^+) se comporta como un aceptor de electrones, lo que explicaría sus propiedades oxidantes, ya indicadas frente al

carácter fuertemente reductor de los átomos de hidrógeno, que es un dador de electrones. Su formación se facilita a pH bajos. Así se pueden producir oxidaciones tales como:



$$H_2^+ + I^- \longrightarrow H_2 + I;\ Fe^{2+} + H_2^+ \longrightarrow Fe^{3+} + H_2$$

Es decir, que la oxidación por el ion H_2^+ debe ir acompañada por la producción de moléculas de hidrógeno H_2.

b) Preparación y estudio de un periodato de cobre.

Como aplicación de lo expuesto anteriormente, se pretendió preparar un periodato de cobre(III). La idea que nos guió para la elección de un compuesto de Cobre(III) se fundamentó en los trabajos de Malatesta y otros autores (30), quienes obtuvieron periodato de cobre(III) mediante persulfato potásico. Comprobada la acción oxidante de la descarga sobre disoluciones acuosas, se pretendió obtener dichos productos sustituyendo el efecto del persulfato por el de la descarga de alta frecuencia. Sin embargo, se obtuvo un precipitado de color pardo, cuyas propiedades no coincidían con los productos preparados por los autores citados.

b.1) Síntesis del producto.

El sistema empleado para producir la descarga es igual al descrito anteriormente: un matraz de reacción, cuatro electrodos de aluminio, un baño termostatado a 0°C, un agitador magnético, un manómetro calibrado en mmHg., una bomba de vacío y el oscilador descrito anteriormente. El electrolito empleado se prepara a partir de dos disoluciones 0.05 M de sulfato de cobre y iodato potásico, concentraciones adecuadas para que a la temperatura de trabajo (0°C) no precipite el iodato de cobre(II).

Se introducen en las vasija de descarga 50 ml. de cada una de las disoluciones de sulfato de cobre y de iodato potásico; se homogeniza a la temperatura de 0°C. Se hace saltar la descarga, una vez conseguido el vacío de 1 mmHg. de presión. En principio la disolución toma color violeta y posteriormente se forma un precipitado de color pardo que después de 2 horas se recoge en una placa porosa.

b.2) Análisis.

Se disuelve una muestra pesada del producto pardo en ácido clorhídrico, previa adición de ioduro potásico. Se libera una cierta cantidad de iodo, que se valora con tiosulfato sódico 0.1 N.

El iodo total liberado puede proceder, completamente o en parte, de los meta- y/o ortoperiodatos, los iodatos, cobre(II), y cobre(III). Por otra parte, se analizó el contenido de cobre y potasio. Estos valores no permiten determinar la fórmula del producto. Por ello, resulta necesario acudir a métodos que no destruyan, para poder establecer:

1.- Si el cobre está en estado de oxidación II, en estado de oxidación III, o en ambos.

2.- Si el iodo contenido en el producto procede del iodato, periodato, o de ambos simultaneamente.

La eliminación por medidas físicas de algunas de estas posibilidades facilitaría mucho la determinación de la fórmula. Por lo tanto, realizamos los estudios por métodos físicos antes de establecer el porcentaje de iodo que contiene el producto, una vez se sepa cuales son los oxoaniones que forman dicho producto y los estados o el estado de oxidación del cobre.

b.3) Estado de oxidación del cobre.

Es posible que por la acción de la descarga de alta frecuencia pueda estabilizarse el estado de oxidación tripositivo, mediante la formación in situ del periodato de cobre(III). Periodatos de Cu(III) son conocidos desde los trabajos iniciales de Urtis (31), Malaprade (32) y Malatesta (33).

Nuestro producto de color pardo (insoluble en agua), podría suponerse que contiene cobre (III). Para aclarar este extremo, aplicamos las siguientes técnicas físicas: medidas de la susceptibilidad magnética y espectroscopía electrónica (reflectancia difusa).

b.4) Medidas de la susceptibilidad magnética.

Las primeras medidas de susceptibilidad realizadas con una balanza sencilla de Gouy, a la temperatura ambiente, dieron valores positivos que evidenciaron que el producto contenía, al menos en parte, cobre en el estado dipositivo. El valor promedio de la susceptibilidad específica obtenida para el producto pardo fué de $3{,}8396\cdot10^{-6}$ u.c.g.s. a temperatura en torno a 20°C. La determinación realizada en igualdad de condiciones con el periodato de cobre(II), dió una susceptibilidad específica media de $6.0983\cdot10^{-6}$ u.c.g.s. Teniendo en cuenta que este último valor y los

encontrados en la bibliografía (Uggla et al. (34)), son superiores a los del producto pardo, podría pensarse en la existencia de un cierto antiferromagnetismo producido por el Cu(III) en nuestro producto. En consecuencia, consideramos necesario probar la existencia de un punto de Neel, estudiando la susceptibilidad en función de la temperatura. Primero hemos hecho el estudio para el periodato de cobre(II), y los resultados se encuentran en la TABLA III.

A continuación hemos estudiado nuestro producto y los valores obtenidos están en la TABLA IV.

Se puede observar que los valores de 1/X, en los dos casos son crecientes respecto de la temperatura. Ambos presentan características similares.

En cualquier caso, queda confirmado que los productos son claramente paramagnéticos, con un comportamiento normal (es decir, que X disminuye gradualmente con la temperatura), y que no se presenta indicios de antiferromagnetismo (no existe un punto de Néel) en el intervalo de temperatura estudiado.

TABLA III

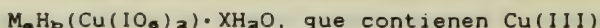
T°K	$X_g \times 10^6$	$1/X_g$	$(1/X_g)^{\times 10^{-3}}$
65,456	5,779	173.040	173,04
71,072	4,983	200.682	200,68
77,819	4,718	211.954	211,95
230,845	4,837	206.739	206,74
269,491	4,755	210.304,7	210,30
296,682	4,600	217.391,3	217,39

TABLA IV

T°K	$X_g \times 10^6$	$1/X_g$	$1/X_g \times 10^{-3}$
66,667	14,292	69.969,2	69,97
71,197	13,284	75.278,5	75,28
78,492	12,025	83.160,1	83,16
230,984	4,962	201.531,6	201,53
269,920	3,962	252.397,8	252,40
290,583	3,827	261.301,28	261,30

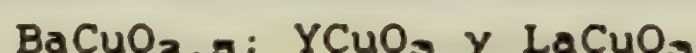
Los resultados obtenidos hasta este momento, cuestionan la existencia en el compuesto estudiado de cobre en estado

exlusivamente tripositivo. En la no muy abundante bibliografía acerca del estado tripositivo del cobre, se ha comprobado que su comportamiento magnético depende de la estereoquímica de sus compuestos. Así, Jensovsky y Ralek (35) estudian una serie de periodatos complejos del tipo:


$M_aH_b(Cu(IO_6)_2)\cdot XH_2O$, que contienen Cu(III)

donde M es Na^+ ó K^+ y la suma a + b = 7, encontrando que son diamagnéticos y que sus valores coinciden, en general, con la suma de las susceptibilidades del ion IO_6^-, H_2O, K^+, Na^+ y H^+. Por ello propone una disposición cuadrada plana, dsp^2, en torno al átomo central.

La influencia de la estereoquímica en las propiedades magnéticas del cobre tripositivo puede verse en un trabajo de Arjomand y Machin (36), quienes estudiaron diferentes propiedades de óxidos ternarios que contiene cobre en los estados de oxidación I, II, III y IV y encuentran que el momento magnético de combinaciones tales como


$BaCuO_{2.5}$; $YCuO_3$ y $LaCuO_3$

(con estructuras octaédricas alrededor del cobre, probadas mediante rayos X), están comprendidos entre 3,0 MB a 300°K y 2,1 MB a 80°K. Estos valores son normales para un ión d^8 (como el Ni^{2+}) en disposición tetraédrica o pentacoordinada (37). Teniendo en cuenta los valores de la susceptibilidad magnética obtenida en nuestro producto y suponiendo una relación cobre/iodo *2 (como se justifica más adelante), podemos decir que el cobre en su totalidad no está en estado de oxidación III, cualquiera que fuese su índice de coordinación en nuestros productos.

b.5) Espectros electrónicos.

La insolubilidad del producto pardo en agua u otros disolventes no permite la obtención del espectro electrónico en disolución. Por ello hemos usado la reflectancia difusa en estado sólido.

Los espectros obtenidos en disolución y por reflectancia difusa no tiene que ser necesariamente iguales. Las sales de cobre (III) suelen ser de color marrón más o menos intenso y sus disoluciones tienen color amarillo. Sus espectros electrónicos han sido estudiados por diversos autores, especialmente en la zona del

ultravioleta (U.V.) y utilizando disoluciones de periodatos complejos de metales alcalinos principalmente. Así lo han hecho Jatsimirskii y Lu CZao-Da (38), Banerjee y Basu (39), Jensovsky (40), Kirschenbaum et al. (41), Cohen y Atkinson (42) y Balikungeri et al. (43). Este último obtiene los espectros en disolución del ión diperiodato cuprato (III), en la zona U.V., y los compara con los obtenidos por Jensovsky (40) y por Cohen (42), encontrando que se obtienen dos bandas claramente definidas con máximos en 417 ± 5 nm y 264 ± 2 nm., que están de acuerdo con los valores de Jensovsky 415 y 265 respectivamente (40).

Nosotros hemos obtenido el espectro de reflectancia difusa del producto pardo y del periodato de cobre (II). (FIGS. 6 y 7).

Resulta evidente que el producto pardo no presenta las dos bandas descritas por los autores citados anteriormente. En la zona del U.V., la banda tiene un máximo en 325 nm, y una pequeña meseta en la zona de los 400 nm. Para el periodato hay un máximo en 299 nm. En el visible aparece en ambos casos, tanto del producto pardo como el del periodato de cobre (II), la banda ancha con un máximo en 825 nm.

Lo dicho anteriormente parece probar que el cobre en el producto pardo no está en estado de oxidación tripositivo. Queda, entonces, por explicar las características del espectro del producto pardo.

En una investigación sobre diferentes sustancias mediante reflectancia difusa en la región de 200 a 1000 nm, utilizando sales en polvo, Griffiths et al. (44) estudia los espectros de iodatos y periodatos, encontrando que en estas sustancias se producen diferencias importantes entre los espectros de polvo y disoluciones acuosas. Hay dos diferencias notables : a) las bandas encontradas en la región de 300 nm para el periodato potásico (KIO_4), para el trihidrógenoortoperiodato sódico ($Na_2H_3IO_6$) y el iodato potásico (KIO_3) no están resueltas en absoluto en las disoluciones; b) que la banda intensa en 222 nm, caracterísitica del periodato en disolución neutra (45), no se encuentran en el periodato de sodio. Los máximos encontrados por estos autores para las bandas observadas son: en el periodato potásico (KIO_4), 320 nm; en el trihidrógenoortoperiodato sódico ($Na_2H_3IO_6$), 325 nm; y en el

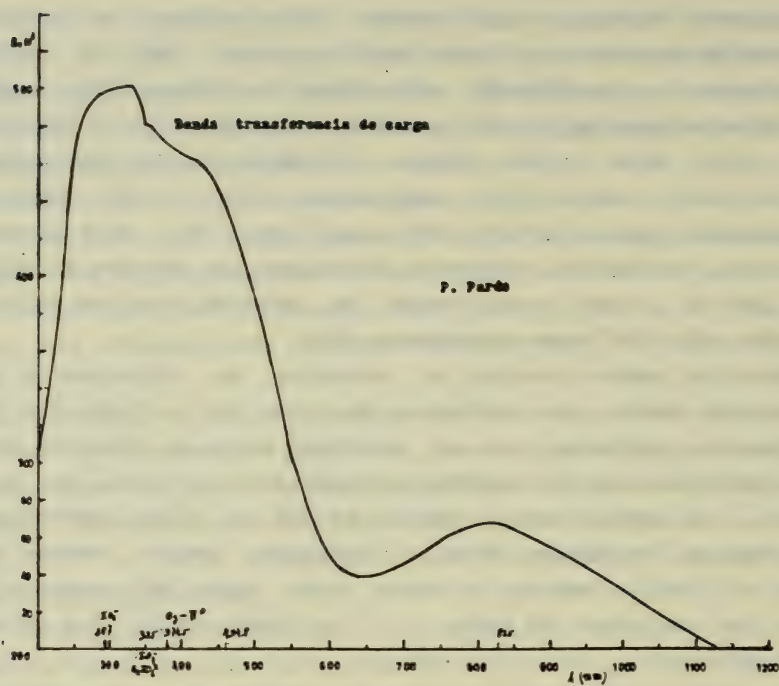

Banda transferencia de carga
P. Pardo
λ (nm)
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200

FIG. 6

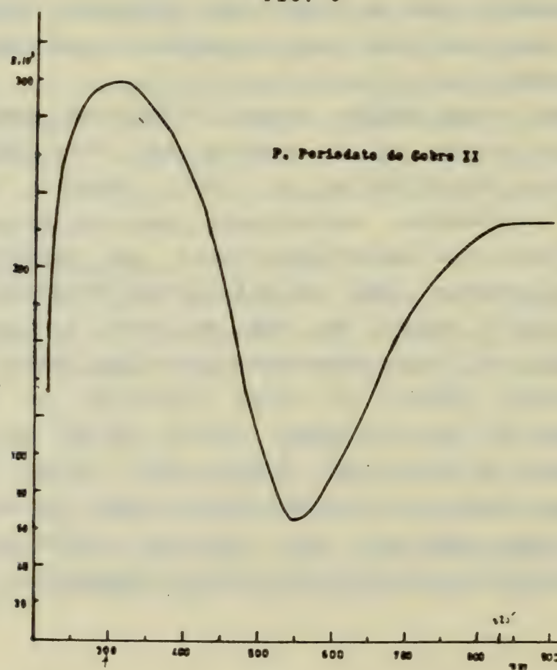

P. Periodato de Cobre II
300
200
100
400
500
600
700
800

FIG. 7

iodato potásico (KIO_3), 287.5 nm.

Si comparamos estos resultados con el obtenido en el producto pardo, llegamos a la importante conclusión de que la banda intensa encontrada en la zona U.V. se debe a la existencia de iones periodatos y/o ortoperiodatos, pues se presentan los máximos encontrados por Griffths (44) y no aparece, en cambio, la banda en 222 nm. Otra consecuencia importante es que no deben existir en los productos aniones iodato, IO_3^-, pues no aparecen indicios de bandas en torno a 287 nm.

En el producto pardo aparece el máximo de una banda solapada en la zona de los 400 nm que limita las zonas U.V. y visible, cayendo el extremo de esta banda en la zona visible (azul). De acuerdo con la bibliografía, los compuestos y combinaciones complejas de cobre dipositivo son azules o verdes, colores que se deben a una banda de absorción en la región de los 600-900 nm (46) (47). Las excepciones se deben, generalmente, a fuertes bandas ultravioletas, que son bandas de transferencia de carga, cuyo extremo cae en el extremo azul del espectro visible, por lo que las sustancias aparecen rojas o pardas (46) (47).

Parece, pues, claro que la forma que presenta el espectro del producto pardo en el U.V. y en la zona del visible próximo se debe a la superposición de la fuerte banda de los iones periodatos con la banda de transferencia de carga típica de algunos complejos de cobre (II) (47). Esta banda desaparece cuando desaparece igualmente el color pardo del producto.

Lo dicho anteriormente parece probar que nuestro producto contiene cobre sólo en el estado dipositivo y iones periodato con otras posibilidades que veremos más adelante. Puesto que se trata de un metal difícilmente oxidable y de ligandos fácilmente reducibles, suponiendo que el producto sea un complejo hexacoordinado, la banda de transferencia de carga debe ser de tipo metal ——> ligando, y puede aparecer en la zona visible azul (47).

Así, Lever <u>et al</u>. (48) estudian el complejo de cobre: $Cu(pic\ O)_2 \cdot 2H_2O$ (pic O = ácido picolínico N-óxido) y encuentran una transición e_g ——> π^* en 26.700 cm^{-1} (374,5 nm), que, además, se presenta como un hombro, igual que sucede en nuestro caso. Mientras

Williams (49) estudia el ion ([Cu(o-fen)]$^{+}$, (fen =fenantrolina), y encuentra una transición a 23.000 cm^{-1} (434,8 nm). Como puede verse, los valores de las longitudes de onda están próximos a los de la meseta que presenta el espectro del producto pardo.

b.6) Espectros infrarrojos.

Los espectros de los productos se han obtenido en pastillas de KBr. Las sustancias utilizadas han sido los productos pardo (obtenido en este trabajo), dihidrógenoortoperiodato trisódico, $Na_3H_2IO_6$, e hidrógenoortoperiodato de cobre(II), $Cu_2HIO_6 \cdot 2H_2O$.

Los espectros están representados en la TABLA V. Lo primero que se observa es una acusada semejanza entre los espectros del producto pardo y el $Na_3H_2IO_6$. Para mayor información sobre el estudio comparativo de los distintos espectros, ver Tesis doctoral F. González Regalado (2). De este estudio comparativo se deduce:

1.- Todo el iodo contenido en el producto pardo está en el estado de oxidación VII, en forma de ión ortoperiodato $IO_6H_x^{-(5-x)}$, siendo $x \neq 0$.

2.- El cobre permance en el estado de oxidación (II).

3.- El producto pardo es una hidroxisal, posiblemente en forma polímera.

TABLA V

Sustancia Bandas cm^{-1}	Producto pardo	KIO_3	KIO_4	$Na_3IO_6H_2$	Cu_3HIO_6
					3480(mf
			3460(f)		
		3450(f)			
	3300(f)			3380(f)	
				2440(m)	2320(h)
	2250(d)				
			1645(m)		
	1620(m)	1630(m)			1630(m)
				1615(m)	
					1430(m)
	1400(d)				
			1385(d)		1195(m)
			1385(d)		
	1150(m)			1120(d)	
					1130(f)
					1110(f)
	1030(m)				1030(m)
			850(mmf)		
		800(f)			
		755(mf)			
	690(mf)			680(mf)	
					690(mf)
	650(f)				
	525(mf)				490(mf)
				480(mf)	
					403(mf)
	375(ho.mf	350(f)			350(f)
				310(mf)	
			300(f)		

mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil
md = muy débil; h = hombro

4.- Este producto se descompone por calentamiento, a temperatura inferior a 70°C.

b.7) Pureza del producto pardo.

Se hace un análisis con rayos X (difracción en polvo) de los siguientes productos: producto pardo, iodato potásico KIO_3, periodato potásico KIO_4, ortoperiodatotrisódico $Na_3H_2IO_6$, y también de una serie de sustancias que contienen cobre en estado de oxidación II y III que pudieran relacionarse con nuestro producto (ver Tesis Doctoral F.G. Regalado (2)).

Los datos obtenidos demuestran claramente que la estructura cristalina del producto pardo es diferente, tanto respecto a los reactivos utilizados para su preparación como de las sustancias elegidas para comparar.

Todos los resultados obtenidos hasta aquí, además de los citados por difracción en polvo de rayos X, parecen indicar claramente que el producto pardo es una sustancia pura

Estudiado las características físicas del compuesto pardo, se hizo el análisis elemental dando los siguientes resultados (valores promedios):

Cu = 31,43%, I = 32,99%, K = 2.04%, O = 33,20%

Del análisis termogravimétrico se determina el contenido en agua de cristalización (Tesis Doctoral de F.G. Regalado (2)); el valor encontrado fue de 7,5%.

Como resumen de todo lo estudiado podemos establecer:

1.- Todo el cobre contenido en el producto está en el estado de Cu(II).

2.- Todo el iodo contenido en el mismo está en forma de ortoperiodato del tipo $IO_6H_x^{-(5-x)}$, con $0 < x < 5$.

3.- El cobre, el iodo y el potasio están en relación

Cu:I:K: = 9.5:5:1

4.- La insolubilidad del producto y la existencia de enlaces Cu-OH, según muestra el espectro IR, indica que se trata de una sal básica.

5.- El producto contiene agua de cristalización. Entre los productos citados en la bibliografía que nos pueden interesar a efectos de proponer una fórmula de nuestro producto, podemos escoger el obtenido por Nasänen (50) de fórmula $Cu_2HIO_6 \cdot 2H_2O$.

En efecto, el producto presenta las siguientes propiedades:

a).- Es un compuesto de cobre (II) insoluble en agua.

b).- La relación Cu:I es 2, próximo al valor 1.90 encontrado por nosotros en el producto pardo.

Por otra parte, la incorporación de potasio (I), puede rebajar la relación Cu:I, por sustitución de cobre por aquel; mientras que la acción de los radicales OH formados en la descarga propiciaría la obtención de una sal básica.

Si quintuplicamos la fórmula Cu_2HIO_6 (prescindiendo del agua de cristalización) y se sustituye medio átomo de cobre por uno de potasio, resultaría una fórmula tal como:

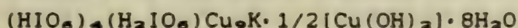


$$Cu_{9.5}K(IO_6H)_5$$

en la que la relación Cu:I:K es, efectivamente, 9.5:5:1.

Se puede admitir que al iniciarse la descarga el ortoperiodato, procedente de oxidación de iodato, formase la sal insoluble Cu_2HIO_6; y que la incorporación posterior de grupos OH y de potasio modificase la estructura, haciendo variar la proporción de Cu a I.

Por todo ello, proponemos como fórmula probable del producto pardo la siguiente:

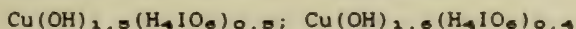


$$(HIO_6)_4(H_2IO_6)Cu_9K\cdot 1/2[Cu(OH)_2]\cdot 8H_2O$$

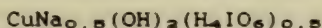
posiblemente un polímero en el que el potasio serviría como compensador de cargas en la estructura polimérica.

Los porcentajes teóricos y los encontrados son los siguientes:
Calculado: I 32,97; Cu 31,37; K 2,03; O_t 32,42; H_2O 7,49
Encontrados: I 32,99; Cu 31,43; K 2,04; O_t 32,42; $H_2O \approx 7,5$
(en el oxígeno total, O_t, va incluído el del agua).

La existencia de ortoperiodatos básicos no estequiométricos ha sido estudiada por Näsänen (50), que describe la existencia de combinaciones tales como:

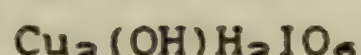


$$Cu(OH)_{1.5}(H_4IO_6)_{0.5};\ Cu(OH)_{1.6}(H_4IO_6)_{0.4}$$



$$CuNa_{0.5}(OH)_2(H_4IO_6)_{0.5}$$

Según Näsänen *et al*. (51) puede existir el compuesto:



$$Cu_2(OH)H_2IO_6$$

con una molécula de agua o anhidro. En la obra clásica de Wells (52) se encuentran descritas las estructuras cristalinas de diversas sales básicas análogas a nuestro producto pardo.

b.8) Cálculos de los momentos magnéticos efectivos.

Una vez propuesta la fórmula probable para el producto pardo

es posible determinar los momentos magnéticos efectivos, pues disponemos del peso molecular y las susceptibilidades magnéticas específicas en función de la temperatura. Estos nuevos datos sobre momentos magnéticos efectivos pueden proporcionarnos indicaciones sobre la posible estructura de la combinación que estudiamos.

Las susceptibilidades diamagnéticas de los componentes del producto pardo se han tomado de Bourdeaux y Mulay (53), excepto la del ortoparaperiodato IO_6H^-, que es la dada por Jensovsky y Rálek (35). Estos valores son, en u.c.g.s.:

IO_6H, $-65,8 \times 10^{-6}$; Cu^{2+}, $-12,8 \times 10^{-6}$

K^+, $-13,0 \times 10^{-6}$; OH^-, -12×10^{-6} y

H_2O, $-13,0 \times 10^{-6}$

De acuerdo con la fórmula propuesta para el producto pardo, la corrección diamagnética es $X_D = -579,6 \times 10^{-6}$ y el peso molecular M = 1.924,414.

TABLA VI

T (°C)	$X_M \times 10^6$	$X' \times 10^6$	$X_{Cu} \times 10^6$	μ_{ef}(M.B.)	$1/X_{Cu}$
66,667	27.503,7	28.083,3	2.956,14	1,255	338,28
71,197	25.563,9	26.143,5	2.751,95	1,252	363,37
78,492	23.144,1	23.720,7	2.496,91	1,252	400,50
230,984	9.548,9	10.128,5	1.066,16	1,400	937,94
269,92	7.624,5	8.204,1	863,59	1,365	1.157,96
290,583	7.364,7	7.944,3	836,25	1,394	1.195,82

En la tabla se pueden observar las siguientes particularidades:

a).- Los valores de 1/X frente a T varían de manera regular, bien alineados a las temperaturas bajas y más dispersos a temperaturas altas.

TABLA VII

T°K	$X_M \times 10^6$	$X_x \times 10^6$	$X_{Cu} \times 10^6$	μ_{efg}	$1/X_{Cu}$
65,556	2,236,58	2.353,98	1.176,99	0,78	849,62
71,072	1.928,51	2.045,91	1.022,96	0,76	977,58
77,819	1.825,95	1.943,35	971,67	0,78	1.029,14
230,845	1.876,00	1.993,41	996,70	1,35	1.003,31
269,941	1.840,27	1.957,67	978,83	1,45	1.021,62
296,682	1.780,28	1.897,69	948,84	1,50	1.053,93

b).- En la representación de las susceptibilidades χ_{Cu} frente a las temperaturas absolutas se aprecia un descenso de aquellas al aumentar estas últimas, lo cual indica un comportamiento "normal" del producto pardo en sus propiedades magnéticas.

c).- No obstante, en la TABLA VI se advierte que los momentos magnéticos efectivos, μ_{ef}, varían poco con la temperatura y sus valores son netamente inferiores a los encontrados para el cobre (II), que suelen variar entre 1.75 y 2.20 M.B. (46).

Con el fin de establecer comparaciones con sustancias análogas, como hemos hecho anteriormente, se ha estudiado también el comportamiento magnético del hidrógenoortoperiodato de cobre (II), $Cu_2HIO_6 \cdot 2H_2O$. Se ha procedido como con el producto pardo y los resultados obtenidos se refleja en la TABLA VII.

Los resultados indican que el comportamiento magnético del $Cu_2HIO_6 \cdot 2H_2O$ es similar al del compuesto pardo que estudiamos en este trabajo. Una explicación de los bajos momentos magnéticos, podría encontrarse en la circunstancia de que el producto pardo, como parece por su insolubilidad, sea un polímero. Podemos citar el trabajo de Uggla et al (34), donde discuten las propiedades magnéticas de diversos compuestos de cobre (II) relacionados con el nuestro, entre ellos el $Cu_2HIO_6 \cdot 2H_2O$, encontrando que este producto está polimerizado, y además impurificado por el monómero, según como se haya realizado la preparación. Esto produce variaciones en el valor de las susceptibilidades magnéticas. Si nosotros comparamos algunos momentos magnéticos del ortoperiodato de cobre (II) dados por estos autores (34), con algunos valores encontrados por nosotros para el producto pardo, como se indica en el siguiente cuadro comparativo:

Producto	Temp. (°K)	μ_{ef} (M.B.)
$Cu_2HIO_6 \cdot 2H_2O$ (Ref. 34)	93	0,79
	223	1,31
	273	1,38
	293	1,41
Producto pardo	78,5	1,25
	231	1,40
	270	1,36
	290	1,39

Está clara la concordancia en temperaturas próximas al ambiente, por lo cual, estimamos que tanto las irregularidades observadas por nosotros al estudiar el ortoperiodato de cobre (II), como las propiedades magnéticas del producto pardo, pueden deberse a la presencia simultánea de monómeros y polímeros.

En la FIG. 8 hemos representado conjuntamente los momentos magnéticos efectivos de periodato de cobre (II) y del producto pardo frente a la temperatura (°K) para visualizar lo dicho. Ambas representaciones son similares, con valor casi constante en el caso del producto pardo.

AGRADECIMIENTOS

Queremos hacer constar nuestro agradecimiento al Departamento de Química de la Universidad de Zaragoza por la colaboración prestada en la realización de las medidas de susceptibilidades magnéticas.

También al Lic. Antonio García Luis por su colaboración en la realización de los espectros infrarrojos y de los análisis por absorción atómica en los Laboratorios de CEPSA en Santa Cruz de Tenerife.

Tres de nosotros, A.M., P.G. y F.G.R., dedicamos este trabajo a la memoria del Prof. Benito Rodríguez Ríos y del Lic. Antonio Isidro Hernández Hernández, sin cuyo esfuerzo y entusiasmo investigador, no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

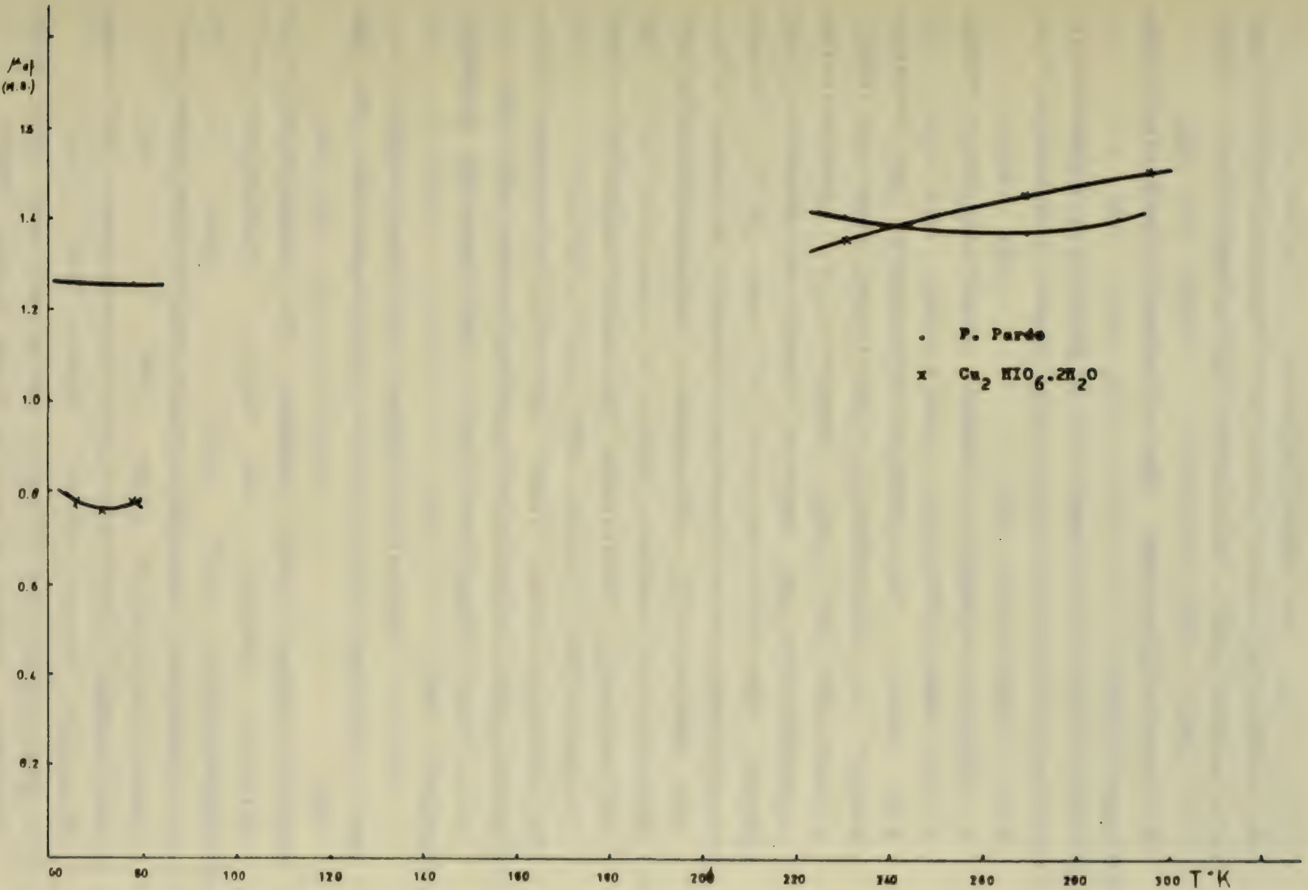

μ_{ef}
(M.B.)
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300 T°K
• P. Parde
x $Cu_2\ HIO_6 \cdot 2H_2O$

FIG.8

BIBLIOGRAFIA

(1) J. Beltrán Martínez y B. Rodríguez Ríos, An. Real Soc. Esp. Fis. y Quím. 45(B), 367, (1949); 45(B), 519, (1949); 48(B), 119, (1952); 49(B), 193(1953).

(2) F. González Regalado. Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna, 1983.

(3) I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan y S. Bruckenstein, Análisis Químico Cuantitativo, Librería y Editorial Nigar S.R.L., Buenos Aires, 1972.

(4) G. Charlot y R. Gaugüin, "Dosages Colorimétriques", Masson et Cie. París. 1952.

(5) E.B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Vol. 3, Interscience Publishers, New York, 1959.

(6) Silverstein, M.R. et Bassler, 6; Identification Spectrométrique de Composés Organiques, Masson et Cic., Paris 1968; Fleming, I. Williams, D.H.; Métodos espectroscópicos en Química Orgánica, Ed. Urmo, Bilbao, 1968; Meloan, C.E., Elementaru Infrared Spectroscopy, Macmillan Co., New York, 1963.

(7) L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Chapman and Hall, London, 1975.

(8) B. Rodríguez Ríos. Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna, 1956. Contiene bibliografía hasta el año 1956.

(9) Dixon, R.N.; Espectroscopía y Estructura, Ed. Alhambra, Madrid, 1967.

(10) G. Herzberg; Molecular Spectra and Molecular Structure; Vol. I-Diatomic Molecules, 2nd Ed. Van Nostrand, New York 1950.

(11) R.W.B. Pearse y A.G. Gaydon, "The Identification of Molecualr Spectra". 4ª Edition. Chapman and Hall. London.1976.

(12) J.A. Crowther, "Ions, Electrons and Ionizing Radiations". Edward Arnold and Co. London. 1949.

(13) A.G. Gaydon, "Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules". Chapman and Hall. London, 1968.

(14) H.S. Massey y E.H.S. Burhop", Electronic, and Ionic Impact Phenomena", Oxford University Press. London. 1952.

(15) C.A. Barth y J. Kaplan, J. Chem. Phys. 26, 506 (1957).

(16) K.R. Jennings y J.W. Linnet, Nature, 182, 597, (1958).

(17) G.C. Dousmanis, T.M. Sanders y C.H. Torones, Phys, Rev. 100, 1735 (1955).

(18) G.I. Finch, Proc, Phys, Soc. London A62, 465, (1949).

(19) T.H. Shaw, "Techniques of Electrical Discharge for Radical Production". Chap by A.M. Bass y H.P. Broida "Formation and Trapping of Free Radicales". Academic Press, New York-London, 1960.

(20) N. Miller, Trans, Faraday Soc. 46, 546 (1950).

(21) H.H. Rust, Angeu. Chemm. 65(10), 249 (1953).

(22) H.Fark, Frequenz 6, 255 (1952).

(23) F.D. Smith, Phil. Mag. 19, 1147 (1935).

(24) H.H. Rust, Angew. Chemm. 65(10), 249 (1953).

(25) Y.I. Frenkel, Zhur. Fiz. Khim. 14(3), 305 (1940).

(26) I.E. El'piner, "Ultrasound Physical, Chemical and Biological Effects "Consultants Bureau, New York, 1964.

(27) C.I. Hochanadel, J. Phys. Chem. 56, 587 (1952).

(28) R.O. Prudhomme y P. Grabar, J. Chim. Phys., 46, 323 (1949).

(29) J. Weiss, Nature, 165, 4201 (1950); 165, 728 (1950).

(30) L. Malatesta, Gazz. Chim. Ital. 71, 467 (1941).

(31) M. Vrtis, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 44, 425 (1925)

(32) L. Malaprade, Comp. Rend. Acad. Sciences 204, 979 (1937).

(33) L. Malatesta. Gazz. Chim. Ital. 71, 580 (1941).

(34) R. Uggla, M. Melnik, O. Orama, M. Klinga y C. Harjulin, Suomen Komistilehti B 45, 323 (1972).

(35) L. Von Jensovsky y M. Ralek, Z. Anorg. Allgem. Chem. 307, 208 (1961); 314, 78 (1962).

(36) M. Arjomand y D.J. Machin, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1061 (1975).

(37) A.T. Casey y S. Mitra, "Theory and Applications of Molecular Paramagnetism", John Wiley and Sons, New York, 1976.

(38) K.B. Yatsimirskii y Lu Czao-Da, Z. Neorg. Chem. 6, 1129 (1961).

(39) R.S. Banerjee y S. Basu, Inorg. Nucl. Chem. 27, 353 (1965).

(40) L. Jensovsky, Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 1996 (1967).

(41) L.J. Kirschenbaum, J.H. Ambrus y G. Atkinson, Inorg. Chem. 12, 2833 (1973).

(42) G.L. Cohen y G. Atkinson, Inorg. Chem 12, 1741 (1964).

(43) A. Balikungern, M. Pelletier y D. Monnier, Inorg. Chim. Acta 22, 7 (1977).

(44) T.R. Griffiths, A.K. Lott y C.R. Symons, Anal. Chem. 31, 1338 (1959).

(45) G.E. Crouthand, A.H. Hayes y D.S. Martin, J. Am. Chem. Soc. 73, 82 (1951).

(46) A.F. Cotton y G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry 5ª Ed. John Wiley, 1988.

(47) A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, 2ª Edition, Elsevier, 1984.

(48) Lever, A.B.P., Lewis J. And Nyholm, R.S.; J. Chem. Soc. 4761 (1964).

(49) R.J.P. Williams, J. Chem. Soc., 137 (1955).

(50) R. Näsänen, Acta Chimica Scandonavica, 8, 1587 (1954).

(51) R. Näsänen, R. Ugla, Y. Hirvonen, Skomen Kemistilehti B30, 31 (1957).

(52) A.F. Wells, Química Inorgánica Estructural, Ed. Reverté, Barcelona, 1978.

(53) E.A. Boudreaux and L.N. Moulay, "Theory and Applications of Molecular Paramagnetism", John Wiley and Sons, New York, 1976.